

# Особенности формы рамановских спектров в разупорядоченных сегнетоэлектриках

© М.Д. Глинчук, И.В. Кондакова

Институт проблем материаловедения Академии наук Украины,  
03142 Киев, Украина

E-mail: dep4@materials.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 20 ноября 2000 г.)

Развита теория формы линии рамановского рассеяния первого порядка (РРПП), учитывающая нелинейные и корреляционные эффекты в неоднородном уширении, а также динамический механизм однородного уширения. Показано, что в общем случае линия РРПП имеет два максимума и форма низкочастотного максимума определяется вкладом однородного уширения. Наша теория объясняет особенности наблюдаемого спектра РРПП жесткой моды  $TO_2$  в KLT и KTN при различных концентрациях ионов Li и Nb.

Известно, что рамановское рассеяние первого порядка (РРПП) в разупорядоченных сегнетоэлектриках является чувствительным методом изучения критического замедления оптических фононов вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода и динамики локальных флуктуаций (см. работы [1,2] и ссылки на них). Ранее предпринимались попытки объяснить некоторые особенности спектров РРПП, такие как сильное увеличение интенсивности пика рассеяния в области  $T_c$  и особенности в форме линии [3]. Однако до сих пор нет общего подхода к описанию рамановских спектров в разупорядоченных сегнетоэлектриках вблизи  $T_c$ , что приводит к разногласиям в полученных из экспериментальных данных оценках физических величин (см. [1,4]). Наиболее многообещающей на пути развития общего подхода к описанию спектров является модель, учитывающая как неоднородное уширение линий РРПП, индуцированное статическими неоднородностями, так и однородное уширение, обусловленное динамическими эффектами. Присутствие обоих этих вкладов в рамановских спектрах было ранее показано в  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$  (KTN) и  $K_{1-x}Li_xTaO_3$  (KLT) [1–3].

Теория неоднородного уширения спектральных линий в радио- и оптической спектроскопии была детально развита для диэлектрических и магнитных систем [5,6]. В этих материалах неоднородное уширение обычно температурно-независимо, так что источником температурной зависимости формы и ширины спектральной линии могло быть только однородное уширение. Особенность неупорядоченных сегнетоэлектриков заключается в том, что из-за нелинейных и пространственных корреляционных эффектов, которые, как известно, должны быть особенно значительными вблизи  $T_c$ , неоднородное уширение, как нами было недавно показано [7], должно быть температурно-зависимым.

В настоящей работе развита теория формы линий РРПП, учитывающая как линейный, так и нелинейный вклады случайных полей в неоднородное уширение, а также однородные механизмы уширения. Теория объясняет основные особенности спектра РРПП, наблюдаемые в KLT с 1 и 4% Li [3] и в KTN с 15.7% Nb [2], при

подходе к фазовому переходу со стороны высоких температур. Поскольку вблизи фазовых переходов нелинейные эффекты существенны, наш подход выглядит более обоснованным, чем предложенный в работах [2,3], где нелинейные и корреляционные эффекты не принимались во внимание при вычислении корреляционной функции. Предложенная теоретическая модель позволяет описывать спектры рамановского рассеяния без вычисления корреляционной функции флуктуаций поляризации, используя только конкретный вид функции их спектральной плотности, полученной на основе статистического метода. Общность предложенной теории позволяет применять ее для различных сегнетоэлектриков в области фазовых переходов.

## 1. Теория формы спектральных линий РРПП

1) Виртуальный сегнетоэлектрик  $KTaO_3$ , допированный ионами Li или Nb, может претерпевать переходы в сегнетофазу или в фазу дипольного стекла, а также в смешанную сегнетостекольную фазу в зависимости от температуры и концентрации примесей [8,9]. Эти материалы могут служить модельными системами разупорядоченных сегнетоэлектриков. Особенности их свойств обусловлены нецентральным положением ионов Li и Nb, замещающих ионы  $K^+$  и  $Ta^{5+}$  соответственно. Некоторые аномалии рамановских спектров могут быть также объяснены нецентральностью этих ионов. В частности, квазистатические флуктуации поляризации, индуцированные нецентральными ионами, могут привести к понижению кубической симметрии  $KTaO_3$  и появлению РРПП при температурах выше температуры фазового перехода  $T_c$  [1,3]. Наиболее детальное описание появления однофононных линий в рамановском рассеянии выше  $T_c$  можно найти в работе [10], в которой показано, как зародыши полярной фазы ограниченного размера с медленной динамикой могут привести к рассеянию квазипервого порядка выше  $T_c$ .

Как известно, рамановское рассеяние в сегнетоэлектриках со структурой перовскита обусловлено изменениями электронной поляризуемости кислорода  $\delta\alpha(r, t)$ , вызванными оптическими колебаниями решетки. Эти изменения могут быть записаны в виде

$$\delta\alpha(r, t) = \mathbf{P}(r, t) \cdot \hat{\Lambda} \cdot \mathbf{P}(r, t), \quad (1)$$

где  $P(r, t)$  — пространственно-временные флуктуации поляризации,  $\hat{\Lambda}$  — тензор четвертого ранга. Уравнение (1) обычно описывает рамановское рассеяние второго порядка. Однако если представить флуктуации поляризации в виде суммы компонент двух типов, одна из которых,  $P^h$ , обусловлена жесткими полярными модами, а другая,  $P^\mu$ , представляет собой медленно релаксирующие флуктуации, мы можем объяснить появление однофононного рамановского рассеяния выше  $T_c$ , рассматривая смешанные члены  $P^\mu P^h$  в уравнении (1). Именно эти члены описывают рассеяние квазипервого порядка, возникающее из-за присутствия медленно релаксирующих флуктуаций поляризации, индуцированных нецентральными ионами. Интенсивность рассеяния задается пространственно-временными Фурье-компонентами корреляционной функции флуктуаций поляризуемости

$$I(\omega) \sim \begin{cases} \langle \delta\alpha(r, t) \delta\alpha(0, 0) \rangle_{q=0, \omega} \\ \sum_{q'} \int d\omega' \langle P^\mu(r, t) P^\mu(0, 0) \rangle_{q', \omega'} \\ \langle P^h(r, t) P^h(0, 0) \rangle_{-q', \omega - \omega'} \end{cases} \quad (2)$$

Поскольку первая корреляционная функция имеет острый максимум вблизи  $\omega' = 0$ , а вторая вблизи  $\Omega_{q'}$ , интенсивность  $I(\omega)$  максимальна при  $\omega = \Omega_{q'}$ , т. е. вблизи частоты жесткой однофононной моды. Расщепление коррелятора, которое позволило представить  $I(\omega)$  в виде произведения парных корреляторов в (2), обосновано большим различием релаксационных частот компонент флуктуаций поляризации  $P^h$  и  $P^\mu$ , и выражение (2) становится асимптотически точным в статическом пределе медленно релаксирующих диполей. Из уравнения (2) видно, что интенсивность можно представить в виде свертки двух функций, описывающих неоднородный и однородный механизмы уширения, связанные соответственно с первым и вторым корреляторами, и записать ее как

$$I(\omega) = I_0 \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega, \omega') f(\omega') d\omega'. \quad (3)$$

Детальная форма однородного  $J(\omega, \omega')$  и неоднородного  $f(\omega')$  вкладов может быть получена следующим образом. Корреляционная функция флуктуаций поляризации, связанная с жесткими оптическими фононами (тепловые колебания решетки), обычно описывается функцией, имеющей так называемую квадратичную лоренцевскую форму  $[\Gamma / (\Gamma^2 \Omega^2 + (\omega^2 - \Omega^2)^2)]$ . Для частот  $\omega$ , близких к частотам жестких фононов  $\Omega_{q'}$ , эта функция может быть аппроксимирована простой лоренцевской формой,

так как  $(\omega^2 - \Omega^2)^2 \approx 4\Omega^2(\omega - \Omega)^2$ . Тогда выражение

$$\langle P^h(r, t) P^h(0, 0) \rangle_{-q', \omega - \omega'} \sim -\frac{1}{\Omega_{q'}} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \omega' - \Omega_{q'})^2} \quad (4)$$

будет справедливым для области частот, в которой разность  $(\omega - \omega')$  близка к частоте жесткого фонона  $\Omega_{q'}$ . С другой стороны, корреляционная функция квазистатистических флуктуаций поляризации записывается как

$$\langle P^\mu(r, t) P^\mu(0, 0) \rangle_{q', \omega'} = \langle P^\mu(r) P^\mu(0) \rangle_{q'} \frac{\nu_q}{\nu_q^2 - \omega'^2}. \quad (5)$$

Здесь  $\nu_q$  — релаксационная частота  $q$ -й Фурье-компоненты флуктуаций. В квазистатическом пределе второй сомножитель в правой части уравнения может быть заменен на дельта-функцию, так что коррелятор (5) принимает вид

$$\langle P^\mu(r, t) P^\mu(0, 0) \rangle_{q', \omega'} = \langle P^\mu(r) P^\mu(0) \rangle_{q'} \pi \delta(\omega'). \quad (6)$$

Подставляя (6) в (2) с учетом (4), получаем

$$I(\omega) \sim \sum_{q'} \langle P^\mu(r) P^\mu(0) \rangle_{q'} \frac{1}{\Omega_{q'}} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \Omega_{q'})^2}. \quad (7)$$

Введем формально дельта-функцию  $\delta(\omega' - \Omega_{q'})$  и интегрирование по  $\omega'$  таким образом:

$$\frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \Omega_{q'})^2} \equiv \int d\omega' \frac{\Gamma \delta(\omega' - \Omega_{q'})}{\Gamma^2 + (\omega - \omega')^2}. \quad (8)$$

В длинноволновом приближении можно заменить  $\sum_{q'} \rightarrow \frac{V}{(2\pi)^3} \int d^3q'$  и записать (2) с учетом (8) в виде

$$I(\omega) = I_0 \int_{-\infty}^{\infty} d\omega' \int dq' q'^2 \langle P^\mu(r) P^\mu(0) \rangle_{q'} \times \delta(\omega' - \Omega_{q'}) \frac{1}{\Omega_{q'}} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \omega')^2}. \quad (9)$$

Видно, что выражение (9) является сверткой двух функций

$$J(\omega, \omega') = \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + (\omega - \omega')^2}, \quad I_0 = \frac{V}{2\pi}, \quad (10)$$

$$f(\omega') = \int dq' q'^2 \langle P^\mu(r) P^\mu(0) \rangle_{q'} \delta(\omega' - \Omega_{q'}) \frac{1}{\Omega_{q'}}. \quad (11)$$

Уравнения (10) и (11) определяют соответственно вклады однородного и неоднородного уширения в форму рамановской спектральной линии. Однако, как видно из уравнения (11), для вычисления  $f(\omega)$  необходимо сначала найти корреляционную функцию флуктуаций поляризации. При вычислении корреляционной функции в большинстве случаев, в том числе и в работах [1,3], используются некоторые приближения и допущения. По нашему мнению, более общим подходом к вычислению  $f(\omega)$  может быть применение статистической теории

формы спектральной линии, которая позволяет избежать громоздких вычислений корреляционной функции. Эта теория успешно использовалась при описании форм и линий в оптической, радио- и  $\gamma$ -резонансной спектроскопии [6,11].

2) Форма  $f(\omega)$  была вычислена в рамках статистической теории для тех случаев, когда сдвиг частоты спектральной линии является линейной [5,6] и нелинейной [7,11] функцией случайных полей. Последний случай особенно важен для разупорядоченных сегнетоэлектриков при температурах  $T = T_c \pm \Delta T$ ,  $\Delta T \simeq 10-20$  К, когда нелинейные и корреляционные эффекты достаточно значительны. Фактически функция распределения, учитывающая эти эффекты, может быть выражена через распределение, учитывающее лишь линейные члены в сдвиге частоты, в рамках теории вероятностей, позволяющей записать распределение одной случайной величины через распределение другой, если известна функциональная связь между ними [12]. Например, в простейшем случае, когда случайная величина  $x$  является однозначной и монотонной функцией другой случайной величины  $h$ , связь между их распределениями  $g(h)$  и  $f(x)$  может быть записана как [12]

$$g(h) = f(x(h)) \left| \frac{dx(h)}{dh} \right|. \quad (12)$$

В общем случае, когда несколько различных значений  $x$  соответствуют одному и тому же значению  $h(x)$ ,  $x$ -пространство должно быть разбито на области, где  $h(x)$  монотонна. Тогда полная функция распределения  $g(h)$  будет представляться в виде суммы членов вида (12) [7,11,12]. Поскольку функция распределения в случае линейных вкладов случайного поля может быть найдена аналитически в рамках статистической теории [5,6], мы должны выразить через нее функцию распределения, учитывающую нелинейные вклады случайного поля. Предположим, что сдвиг  $\Delta\omega = \omega - \omega_0 \equiv \omega$  частоты максимума интенсивности рассеяния  $\omega_0$  из-за влияния случайных полей  $\omega'$  можно представить в виде степенного ряда

$$\omega = \omega' - \alpha_2 \omega'^2 - \dots - \alpha_m \omega'^m. \quad (13)$$

Уравнение (13) дает возможность выразить функцию распределения  $f_m(\omega)$  через распределение  $f_1(\omega')$  в виде

$$f_m(\omega) = \sum_{k=1}^{-m} f_1(\omega' = \omega_k) \left| \frac{d\phi(\omega, \omega')}{d\omega'} \right|_{\omega'=\omega_k}, \quad (14)$$

$$\phi(\omega, \omega') = \omega - \omega' - \alpha_2 \omega'^2 - \dots - \alpha_m \omega'^m, \quad (15)$$

где  $\omega_k$  является действительными корнями уравнения

$$\phi(\omega, \omega_k) = 0. \quad (16)$$

Видно, что функция распределения  $f_m(\omega)$  выражается через функцию, вычисленную в линейном приближении,

когда все коэффициенты нелинейности равны нулю, т.е.  $\alpha_2 = \alpha_3 = \dots = \alpha_m = 0$ . Форма  $f_1(\omega)$ , вычисленная в рамках статистической теории, может быть гауссовой, лоренцевской или хольцмарковской в зависимости от типа источника случайных полей, а ее параметры определяются концентрацией и другими характеристиками этих источников [6,9].

В простейшем случае, когда основной вклад связан с первым нелинейным членом в (13), (15) ( $\alpha_2 \neq 0$ ,  $\alpha_3 = \dots = \alpha_m = 0$ ), уравнения (14)–(16) приводят к следующему виду нормализованной функции распределения второго порядка:

$$f_2(\omega) = \frac{\Theta\left(\omega + \frac{1}{4\alpha_2}\right)}{\sqrt{1 + 4\alpha_2\omega}} \times \left[ f_1\left(\frac{\sqrt{1+4\alpha_2\omega}-1}{2\alpha_2}\right) + f_1\left(-\frac{\sqrt{1+4\alpha_2\omega}+1}{2\alpha_2}\right) \right], \quad (17)$$

где  $\Theta$ -функция показывает, что  $f_2 \neq 0$  только в районе  $\omega_c \leq \omega \leq \infty$  ( $\alpha_2 > 0$ ) или  $-\infty \leq \omega \leq \omega_c$  ( $\alpha_2 < 0$ ), а

$$\omega_c = -\frac{1}{4\alpha_2} \quad (18)$$

является критическим значением частоты, при котором  $f_2(\omega)$  расходится. Следовательно,  $f_2(\omega)$  сильно асимметрична, и при  $\omega \gg \omega_c$  (крыло  $f_2(\omega)$ ) ее поведение описывается как

$$f_2(\omega) \rightarrow 1/\sqrt{1 + 4\alpha_2\omega}. \quad (19)$$

Реально наблюдаемые формы линий не имеют расходимостей, так как всегда существуют механизмы, приводящие к однородному уширению. Будем рассматривать однородный вклад лоренцевской формы. В этом случае интегрирование в (3) эквивалентно подстановке  $\omega \pm (i/\tau)$  вместо  $\omega$  в (17) ( $1/\tau \equiv \Gamma$  — полуширина на полувысоте). В присутствии нескольких механизмов однородного уширения лоренцевской формы  $1/\tau = \sum_i 1/\tau_i$ , где  $i$  нумерует механизм.

Предложенная процедура (или интегрирование в (3)) с соответствующей  $f_2(\omega)$  (17) и в предположении, что  $f_1(\omega)$  имеет гауссову форму, т.е.

$$f_1(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{\omega^2}{2\Delta^2}\right], \quad (20)$$

приводит к следующему виду спектральной линии:

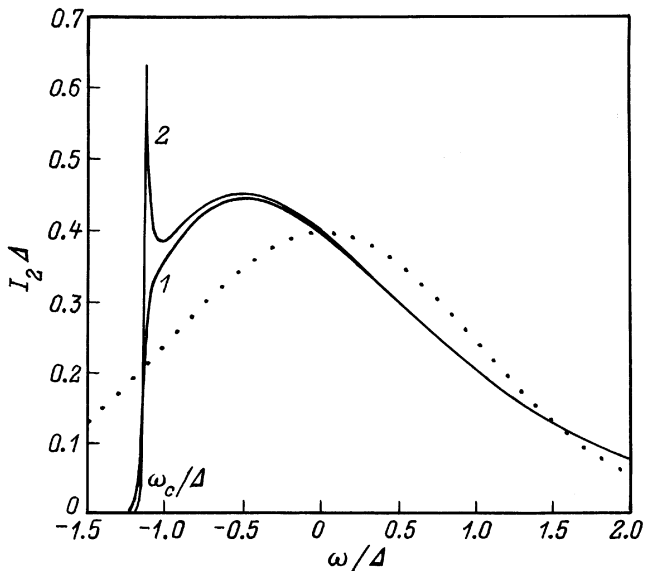
$$I_2(\omega) = \frac{1/2 + \frac{1}{\pi} \arctan \tau(\omega - \omega_c)}{\Delta \sqrt{2\pi(\varphi(\omega))^{1/2}}} \times \left( \exp\left[\frac{S_1(\omega) - 2(1 + 2\alpha_2\omega)}{8\alpha_2^2\Delta^2}\right] \cos \frac{4\alpha_2/\tau - S_2(\omega)}{8\alpha_2^2\Delta^2} + \exp\left[\frac{-S_1(\omega) - 2(1 + 2\alpha_2\omega)}{8\alpha_2^2\Delta^2}\right] \cos \frac{4\alpha_2/\tau + S_2(\omega)}{8\alpha_2^2\Delta^2} \right), \quad (21)$$

где

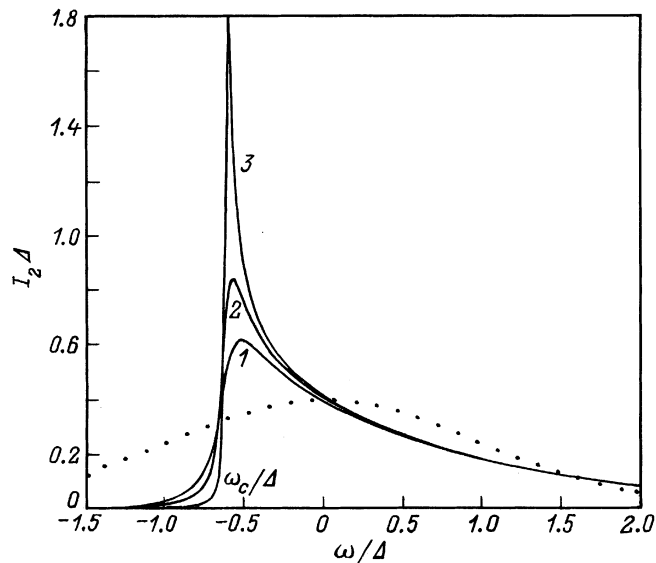
$$\varphi(\omega) = \sqrt{(1 + 4\alpha_2\omega)^2 + (4\alpha_2/\tau)^2},$$

$$S_{1,2}(\omega) = \sqrt{2}\sqrt{\varphi(\omega) \pm (1 + 4\alpha_2\omega)}.$$

Результаты численных расчетов для нескольких значений безразмерных параметров  $\alpha_2\Delta$  и  $1/(\tau\Delta)$  изображены на рис. 1, 2. Видно, что однородный вклад трансформирует расходимость  $f_2(\omega)$  при  $\omega = \omega_c$  в острый максимум, так что спектральная линия имеет два максимума (рис. 1) вместо одного, связанного с гауссианом, в линейном случае. Расстояние между двумя



**Рис. 1.** Форма линии, вычисленная по формуле (21) для  $\alpha_2\Delta = 0.22$  и  $(\tau\Delta)^{-1} = 0.3$  (1), 0.01 (2). Пунктиром изображена линия гауссовой формы.



**Рис. 2.** Форма линии, вычисленная по формуле (21) для  $\alpha_2\Delta = 0.4$  и  $(\tau\Delta)^{-1} = 0.1$  (1), 0.05 (2) 0.01 (3). Пунктиром изображена линия гауссовой формы.

максимумами приблизительно равно  $\omega_c$  (рис. 1). При достаточно большом нелинейном вкладе сохраняется только один острый пик при  $\omega = \omega_c$ , его ширина растёт с увеличением  $1\tau$  (рис. 2). Ширина левой части низкочастотного пика полностью определяется однородным механизмом уширения, в то время как правая его сторона при  $\omega > \omega_c$  в основном определяется вкладом неоднородного механизма.

## 2. Рамановские спектры в KLT и KTN

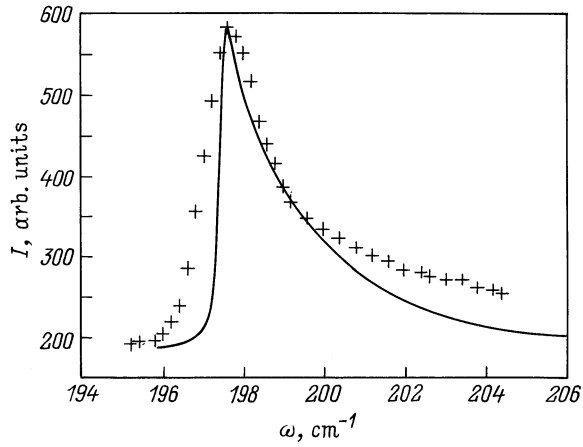
1) Развита теория была применена нами для описания спектров РРПП, обнаруженных в KLT с 1 и 4% Li [3] и в KTN с 15.7% Nb [2].

Начнем с рассмотрения рамановских спектров в KLT. Измерения выполнялись при  $T = 10$  К ( $x_{Li} = 0.01$ ) и  $T = 55$  К ( $x_{Li} = 0.04$ ) [3]. В обоих образцах наблюдаемая линия была сильно асимметричной с максимумом на частоте  $\omega \simeq 198$   $\text{cm}^{-1}$ . Эти линии были описаны нами с помощью уравнений (20), (21) со значениями безразмерных параметров  $\alpha_2\Delta = 0.38$ ,  $(\tau\Delta)^{-1} = 0.06$  (рис. 3) и  $\alpha_2\Delta = 0.55$ ,  $(\tau\Delta)^{-1} = 0.15$  (рис. 4) для соответствующих концентраций Li.

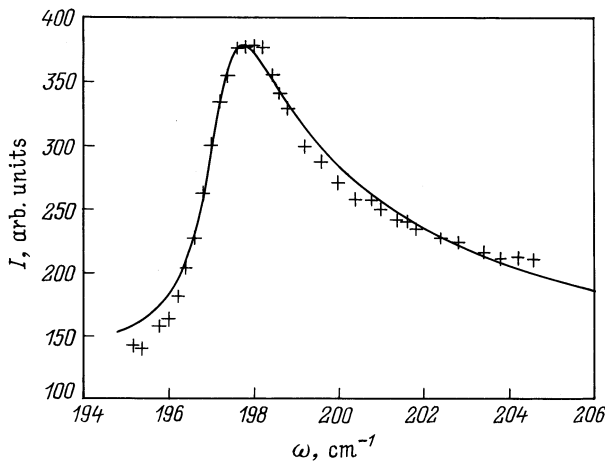
Положение максимумов линий  $\omega_m - \omega_0 = \omega_c$  определяется значениями параметра нелинейности в соответствии с уравнением (18). Мы получили  $\alpha_2 \simeq 0.1$  см, сшивая высокочастотный "хвост" линии с уравнением (19). Это значение дает  $\omega_m = \omega_c + \omega_0 \simeq 197.6$   $\text{cm}^{-1}$  с соответствующим  $\omega_0 = 199$   $\text{cm}^{-1}$ . Заметим, что (19) неплохо описывает наблюдаемую частотную зависимость всего "хвоста" линии с найденным значением  $\alpha_2$ . Теперь становится возможным получить значение ширины Гаусса из безразмерного параметра  $\alpha_2\Delta$ :  $\Delta = 3.8$   $\text{cm}^{-1}$  ( $x_{Li} = 0.01$ ) и  $\Delta = 5.5$   $\text{cm}^{-1}$  ( $x_{Li} = 0.04$ ).

В соответствии с нашей теорией форма линии при  $\omega < \omega_c$  определяется полностью вкладом однородного механизма, описываемым выражением (4), в то время как ширина линии слева от максимума  $1/\tau$  связана со временем жизни жесткого фонона  $\Gamma^{-1}$ . Принимая во внимание полученные значения  $(\tau\Delta)^{-1} \equiv \Gamma/\Delta$  и  $\Delta$ , находим  $\Gamma(T = 10$  К)  $\simeq 0.25$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\Gamma(T = 55$  К)  $\simeq 0.8$   $\text{cm}^{-1}$ . Эти значения разумно согласуются с обычными временами жизни жестких фононов и с наблюдаемой шириной линии (рис. 3, 4).

2) Приступим теперь к рассмотрению рамановских спектров в KTN с 15.7% Nb, претерпевающим фазовый переход из кубической в тетрагональную фазу при  $T_c = 138.6$  К. Измерения были выполнены при нескольких температурах вблизи  $T_c$ :  $T = 160, 150, 146$  и  $142$  К [2]. При всех этих температурах наблюдались линии с двумя максимумами, первый из которых был вблизи  $\omega_1 \simeq 200$   $\text{cm}^{-1}$ , а второй вблизи  $\omega_2 \simeq 220$   $\text{cm}^{-1}$ . Интенсивность левого максимума существенно увеличивалась с возрастанием температуры, в то время как интенсивность максимума в области более высоких частот становилась малой при  $T = 142$  К. Действительно,



**Рис. 3.** Форма линии РРПП. Сплошная линия — теоретически полученная при  $\alpha_2\Delta = 0.38$  и  $(\tau\Delta)^{-1} = 0.06$ , точки — экспериментальные данные, полученные для KLT с 1% Li при  $T = 10$  К [3].



**Рис. 4.** Форма линии РРПП. Сплошная линия — теоретически полученная с  $\alpha_2\Delta = 0.55$  и  $(\tau\Delta)^{-1} = 0.15$ , точки — экспериментальные данные, полученные для KLT с 4% Li при  $T = 55$  К [3].

поскольку параметр нелинейности  $\alpha_2$  растет при приближении к  $T_c$  [11]; нелинейные эффекты должны более всего проявляться при  $T = 142$  К. Исчезновение максимума в области более высоких частот при увеличении параметра нелинейности качественно согласуется с выводами теории (рис. 1, 2). Увеличение же интенсивности максимума в области более низких частот с понижением температуры может быть результатом роста времени жизни фононов  $\tau$ .

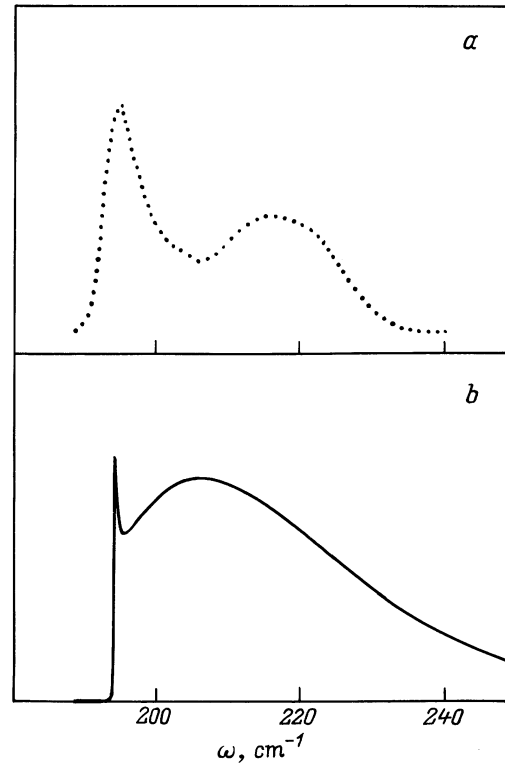
Чтобы показать, что нелинейные эффекты действительно ответственны за наблюдаемые трансформации спектра, было проведено сшивание экспериментальных спектров с полученными по формулам (17)–(19) кривыми. Оказалось, что формула (19) хорошо описывает ”хвосты” рамановской линии ( $\omega \geq 230$  см<sup>-1</sup>) для  $T = 142$  К

при значении  $\alpha_2 \approx 0.015$  см, которое дает  $\omega_c \approx 20$  см<sup>-1</sup> (см. (14)). Мы оценили расстояние между двумя максимумами линии, которое оказалось достаточно близким к экспериментальному наблюдаемому (рис. 5), что также свидетельствует в пользу проявления нелинейных эффектов. На рис. 5, b изображена линия, форма которой была вычислена с помощью уравнения (21) для  $\alpha_2 = 0.012$  см и  $\Delta \approx 17$  см<sup>-1</sup>. Последние значения были получены из ширины пика в области более высоких частот. Заметим, что количественное определение  $\Delta$  дало возможность сопоставить безразмерный масштаб  $\omega/\Delta$ , используемый для теоретических оценок, и частотный масштаб  $\omega$  на рис. 5 и 6.

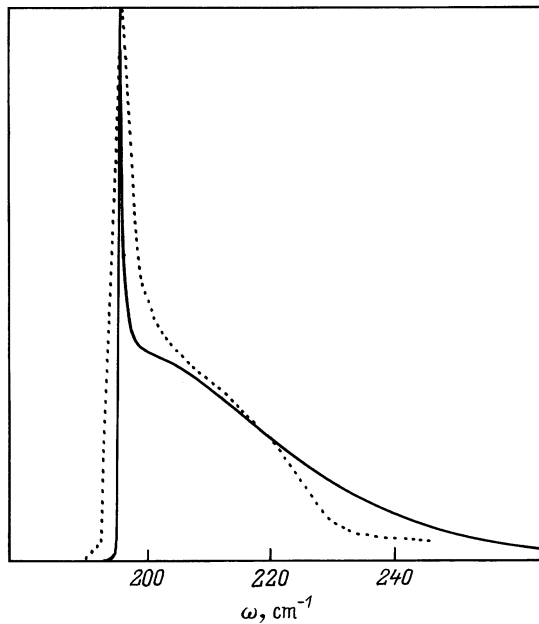
Значения параметра однородного уширения  $1/\tau$  при различных  $T$  были получены в предположении, что они определяются в основном частотой реориентаций упругих диполей, образованных нецентральными ионами Nb. Температурная зависимость этой частоты была измерена ранее [13] и описывалась законом Аррениуса

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp(-U/T) \quad (22)$$

с  $U = 200$  К и  $1/\tau_0 = 7 \cdot 10^9$  Hz. При  $T = 150$  К уравнение (17) дает значение  $(\tau\Delta)^{-1} \approx 0.004$ , которое было использовано при вычислениях формы линии, изображенной на рис. 5, b. Можно заметить некоторое качественное подобие вычисленной (рис. 5, b) и наблю-



**Рис. 5.** Форма линии РРПП в KTN с 15.7% Nb при  $T = 150$  К [2] (a) и рассчитанная форма линии для  $\alpha_2\Delta = 0.21$ ,  $(\tau\Delta)^{-1} = 0.004$  (b).



**Рис. 6.** Форма линии РРПП. Сплошная линия — теоретически полученная с  $\alpha_2\Delta = 0.25$  и  $(\tau\Delta)^{-1} = 0.0036$ , пунктирная линия — экспериментальные данные, полученные для KTN с 15.7% Nb при  $T = 142$  К [2].

даемой (рис. 5, а) спектральных линий. Более детальное сравнение теории и эксперимента было выполнено для рамановского спектра при  $T = 142$  К (рис. 6). Теоретическая кривая была получена для  $\alpha_2 = 0.015$  см, вычисленного из сшивания (19) с крыльями экспериментальной кривой, и  $1/\tau$ , определенного из (22). Хорошее согласие теоретической и наблюдаемой экспериментально спектральных линий может служить свидетельством в пользу того, что асимметрия и изменение формы линии при приближении к фазовому переходу связаны с нелинейными эффектами в KTN с 15.7% Nb. Теория описывает сильное увеличение интенсивности пика в области более низких частот вблизи  $142 \text{ К} > T > T_c$  ростом параметра нелинейности и уменьшением  $1/\tau$  в предположении отсутствия каких-либо температурно-независимых вкладов в  $1/\tau$ .

Сравнивая данные, полученные для KLT и KTN, можно заметить, что из-за большого различия в скоростях реориентаций дипольных моментов Nb и Li однородное уширение рамановских линий в KLT определяется динамикой жестких фононов, тогда как в KTN — быстрой реориентацией упругого момента ионов Nb. Отметим, что в [2,3] было высказано предположение, что за однородное уширение линий ответственны реориентации электрического дипольного момента Nb. Однако параметры электрических диполей и частота их реориентаций, полученные из сшивания теории с экспериментом, сильно отличаются от значений, определенных из независимых экспериментов ранее [14].

### 3. Обсуждение результатов

Предложенное теоретическое описание рамановских спектров не предполагает вычисления корреляционной функции квазистатических флуктуаций поляризации. Сравнение с расчетами рамановских спектров, базирующимися на вычислении корреляционной функции, показывает, что параметр  $\alpha_2\Delta$  соответствует  $v_h^2/\omega_0^2 r_c^2$ , где  $v_h$ ,  $\omega_0$  и  $r_c$  — соответственно скорость звука, частота жесткой моды при  $q = 0$  и корреляционная длина поляризации в чистой решетке. Эти физические величины определяют температурную и концентрационную зависимости  $\alpha_2\Delta$ . Значение параметра  $R_c/r_c$  ( $R_c$  — радиус корреляции решетки с примесями) дает отношение неоднородного и однородного вкладов, и при  $T \rightarrow T_c$  ( $R_c \rightarrow \infty$ ) линия становится полностью неоднородной [3]. В нашем подходе параметр нелинейности сильно увеличивается при  $T \rightarrow T_c$ , и эффекты в форме линии, им обусловленные, становятся намного больше, чем связанное с однородным вкладом уменьшение интенсивности максимума линии. Поэтому можно прийти к выводу, что качественно наши результаты согласуются с полученными в [3].

Однако частотная зависимость  $J(\omega)$  при больших  $\omega$ , полученная в [3], имеет вид  $J(\omega) \sim (\omega - \Omega_0)^{-3/2}$ , в то время как у нас она описывается зависимостью  $(1 + 4\alpha_2\omega)^{-1/2}$ . Какая из них предпочтительнее, могут решить только более точные эксперименты. Помимо этого наша теория позволяет получить форму линии с двумя максимумами для промежуточных значений параметра  $\alpha_2\Delta$ , что согласуется с наблюдаемыми в KTN спектрами (рис. 5). В предложенном в [3] теоретическом описании спектров второй максимум не был получен, и его появление связывалось с некоторым запрещенным переходом, относящимся к смешиванию оптической и акустической мод.

Предложенная теория позволяет объяснить и некоторые другие особенности РРПП. Было показано, в частности, что именно нелинейные эффекты приводят к сильной асимметрии линии и к появлению низкочастотного пика, левая сторона которого определяется динамическими свойствами системы. Разделение вкладов динамических и статических характеристик системы в форму спектра дает возможность исследовать их по отдельности методом рамановской спектроскопии.

### Список литературы

- [1] H. Uwe, K.B. Lyons, H.L. Carter, P.A. Fleury. Phys. Rev. **B33**, 6436 (1986).
- [2] B.E. Vugmeister, P. Di Antonio, J. Toulouse. Phys. Rev. Lett. **75**, 1646 (1995).
- [3] P. Di Antonio, B.E. Vugmeister, J. Toulouse, L.A. Boatner. Phys. Rev. **B47**, 5629 (1993).
- [4] I.P. Sokoloff, L.L. Chase, L.A. Boatner. Phys. Rev. **B41**, 2398 (1990).
- [5] A.U. Stoneham. Rev. Mod. Phys. **41**, 82 (1969).

- [6] М.Д. Глинчук, В.Г. Грачев, М.Ф. Ройцин, Л.А. Суслин. Электрические эффекты в радиоспектроскопии. Наука, М. (1981).
- [7] М.Д. Глинчук, И.В. Кондакова. ФТТ **40**, 340 (1998).
- [8] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich. J. Phys.: Cond. Matter. **6**, 6317 (1994).
- [9] M.D. Glinchuk, V.A. Stephanovich. Ferroelectrics **169**, 281 (1995).
- [10] A.D. Bruce, W. Taylor, A.F. Murray. J. Phys. C: Solid State Phys. **13**, 483 (1980).
- [11] M.D. Glinchuk, I.V. Kondakova. Mol. Phys. Rep. **18/19**, 27 (1997).
- [12] D.J. Hudson. Statistics. Geneva (1964).
- [13] Т.В. Антимирова, М.Д. Глинчук, А.П. Печеный, И.М. Смолянинов. ФТТ **32**, 208 (1990).
- [14] U.T. Höchli, K. Knorr, A. Loidl. Adv. Phys. **39**, 405 (1990).